

DERWENT-ACC-NO: 1994-268805

DERWENT-WEEK: 199433

COPYRIGHT 1999 DERWENT INFORMATION LTD

TITLE: Exhaust gas purifying catalyst, for nitrogen-oxide, etc.
- comprises ZSM-5 zeolite contg. iron by ion exchange

PATENT-ASSIGNEE: TOSOH CORP[TOYJ]

PRIORITY-DATA: 1992JP-0358697 (December 28, 1992)

PATENT-FAMILY:

PUB-NO	PUB-DATE	LANGUAGE	PAGES	MAIN-IPC
JP 06198192 A	July 19, 1994	N/A	005	B01J 029/34

APPLICATION-DATA:

PUB-NO	APPL-DESCRIPTOR	APPL-NO	APPL-DATE
JP 06198192A	N/A	1992JP-0358697	December 28, 1992

INT-CL (IPC): B01D053/36, B01J029/34

ABSTRACTED-PUB-NO: JP 06198192A

BASIC-ABSTRACT:

An exhaust gas purifying catalyst comprises ZSM-5 zeolite contg. Fe and Pt by ion exchange and having an SiO₂/Al₂O₃ mol ratio of at least 15.

USE/ADVANTAGE - The exhaust gas purifying catalyst is used for purifying nitrogen oxide, carbon monoxide, and hydrocarbon from an excessive oxygen-contg. exhaust gas contg. nitrogen oxide, carbon monoxide, and hydrocarbon and finds its application in internal combustion engines, including motor car engines. The catalyst contg. Pt, a major component, and Fe has high NO_x purificn. even if the catalyst has low Pt content comparing to a Pt catalyst. The catalyst generates less N₂O, namely has high invert ratio into N₂. The catalyst retains its NO_x purification even at 400 deg.C. Keeping the catalyst contact with the exhaust gas purifies nitrogen oxide, carbon monoxide, and hydrocarbon even under excessive oxygen condition.

Pt / Fe on ZSM-5

CHOSEN-DRAWING: Dwg.0/0

TITLE-TERMS: EXHAUST GAS PURIFICATION CATALYST NITROGEN OXIDE COMPRISE ZSM ZEOLITE CONTAIN IRON ION EXCHANGE

DERWENT-CLASS: E36 H06 J04

CPI-CODES: E11-Q02; E31-H01; H06-C03B; J01-E02D; J04-E04; N06-B01;

CHEMICAL-CODES:

Chemical Indexing M3 *01*

Fragmentation Code

A100 A200 A313 A426 A678 A940 B114 B701 B712 B720
B831 C108 C500 C802 C803 C804 C805 C807 M411 M730

(19)日本国特許庁(JP)

(12) 公開特許公報(A)

(11)特許出願公開番号

特開平6-198192

(43)公開日 平成6年(1994)7月19日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	FI	技術表示箇所
B 0 1 J 29/34	Z A B A	9343-4G		
B 0 1 D 53/36	Z A B	9042-4D		
	I 0 4 A	9042-4D		

審査請求 未請求 請求項の数1(全 5 頁)

(21)出願番号 特願平4-358697

(22)出願日 平成4年(1992)12月28日

(71)出願人 000003300

東ソー株式会社

山口県新南陽市開成町4560番地

(72)発明者 江下 明徳

山口県新南陽市宮の前2丁目3番35号

(72)発明者 中野 雅雄

山口県光市虹ヶ丘7丁目6番12号

(72)発明者 川口 卓也

山口県光市虹ヶ丘6丁目5番3号

(72)発明者 関沢 和彦

山口県新南陽市政所4丁目5番5-402号

(54)【発明の名称】 排ガス浄化触媒

(57)【要約】

【目的】自動車等の内燃機関から排出される窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を含有する酸素過剰の排ガスから、窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を同時に浄化し、更に窒素酸化物の窒素への選択性が向上した触媒を提供する。

【構成】Fe及びPtをイオン交換により含有させたSiO₂/Al₂O₃モル比が少なくとも15以上のZSM-5ゼオライトからなる、窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を含む酸素過剰の排ガスから、窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を浄化する排ガス浄化触媒。

【特許請求の範囲】

【請求項1】Fe及びPtをイオン交換により含有させた $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が少なくとも15以上のZSM-5ゼオライトからなる、窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を含む酸素過剰の排ガスから、窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を浄化する排ガス浄化触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、例えば自動車エンジン等の内燃機関から排出される排ガス中の窒素酸化物を浄化する排ガス浄化用触媒に関し、特に、酸素過剰の燃焼排ガスを浄化する触媒に関するものである。

【0002】

【従来の技術】内燃機関から排出される排ガス中の有害物質である窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素は、例えばPt, Rh, Pd等を担体上に担持させた三元触媒により浄化されている。しかしながら、ディーゼルエンジン排ガスについては、排ガス中に酸素が多く含まれているために、窒素酸化物については有効な触媒がなく、触媒による排ガス浄化は行われていない。

【0003】また近年のガソリンエンジンにおいては、低燃費化や排出炭酸ガスの低減の目的で希薄燃焼させることが必要となってきている。しかしながら、この希薄燃焼ガソリンエンジンの排ガスは、酸素過剰雰囲気であるため、上記のような従来の三元触媒は使用できず、有害成分を浄化する方法は実用化されていない。

【0004】このような酸素過剰の排ガス中の特に窒素酸化物を浄化する方法としては、アンモニア等の還元剤を添加する方法、窒素酸化物をアルカリに吸収させて除去する方法等も知られているが、これらの方法は移動発生源である自動車に用いるには有効な方法ではなく、適用が限定される。

【0005】貴金属をイオン交換したゼオライト触媒は、このような酸素過剰雰囲気下でも使用出来ることが知られている。例えば特開平1-135541号公報には、Pt, Pd, Ir, Rh及びRuから選ばれる1種以上の貴金属をイオン交換したゼオライト触媒は、酸素過剰雰囲気下での NO_x の還元除去および酸素過剰領域の広い範囲にわたって全ての有害成分を十分に除去する触媒が提案されている。また、特開平3-232533号公報には、Pt, Pd及びRhを所定量以上担持したゼオライト触媒が提案されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかしながらこれらの従来提案に係る触媒を用いる酸素過剰雰囲気下での窒素酸化物の還元除去において、活性金属としてPtを用いた場合、亜酸化窒素(N_2O)を生成することが明かとなった。すなわち、窒素酸化物が還元されて無害な窒素(N_2)になるのではなく、窒素酸化物の一部は N_2

O として排出されることが判明した。換言すれば、活性金属としてPtを用いた酸素過剰雰囲気下での窒素酸化物の還元反応では、窒素への転化率が低いことが明らかとなった。

【0007】従って本発明の目的は、以上のような従来技術の問題点を解決するためになされたものであり、自動車等の内燃機関から排出される窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を含有する酸素過剰の排ガスから、窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を同時に浄化する、窒素への選択性が向上した触媒を提供するところにある。

【0008】

【課題を解決するための手段】本発明者等は、上記問題点について鋭意検討した結果、Ptイオンを主成分とする触媒にFeイオンを共存させることによって、Pt系触媒を用いて酸素過剰排ガス中の窒素酸化物除去で問題となっている N_2O の生成が抑制されることを発見し、本発明を完成するに至った。

【0009】すなわち本発明は、Fe及びPtをイオン交換により含有させた $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が少なくとも15以上のZSM-5ゼオライトからなる、窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を含む酸素過剰の排ガスから、窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を浄化する排ガス浄化触媒を提供するものである。

【0010】以下、本発明を詳細に説明する。

【0011】上記ZSM-5ゼオライトは一般的には、 $x\text{M}_2/n\text{O} \cdot \text{Al}_2\text{O}_3 \cdot y\text{SiO}_2 \cdot z\text{H}_2\text{O}$

(ただしnは陽イオンMの原子価、xは0.8~2の範囲の数、yは2以上の数、zは0以上の数である)の組成を有するものであるが、本発明において用いられるZSM-5ゼオライトはこのうち、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が15以上のものであることを必須とする。 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比はその上限は特に限定されるものではないが、 $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が15未満であると触媒の十分な耐熱性、耐久性が得られにくい。一般的には $\text{SiO}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$ モル比が15~1000程度のものが用いられる。

【0012】本発明の触媒を構成するZSM-5ゼオライトは合成品であるが、その製造方法は特に限定されるものではない。また、このZSM-5ゼオライトは、そのままあるいはアンモニウム塩、鉍酸等で処理して NH_4 型あるいはH型にイオン交換してから本発明の触媒として使用することもできる。

【0013】本発明で用いるZSM-5ゼオライトは、Fe及びPtをイオン交換により含有することが必須である。

【0014】Feのイオン交換で用いられる塩類は水溶性であれば良く、好ましくは溶解度の大きい3価の硝酸塩及び塩化物である。2価の塩を用いた交換も可能ではあるが、不活性雰囲気の交換操作が必要なこと、あるいは空気中の酸素との接触によって容易に3価に酸化され

てしまうので、3価の塩が好ましい。

【0015】イオン交換方法としては、ZSM-5ゼオライトのスラリーへFeの塩類を投入し攪拌する、または、Fe塩の水溶液にZSM-5ゼオライトを投入し攪拌する、などの一般的なイオン交換方法でよい。しいていうならば、液温は20～100℃、好ましくは30～90℃が良い。水溶液中のFe塩の濃度は、0.005～0.5mol/リットル、好ましくは0.01～0.2mol/リットルが良い。0.005mol/リットル未満では大量の溶液を必要とするため、操作性が低下する。また、0.5mol/リットルより大きい場合では、イオン交換率が試薬量に見合うほど向上しないばかりか、pHの低下によりプロトン(H⁺)交換の発生及び脱アルミによるゼオライト構造の破壊が発生する恐れがある。また、交換回数に特に制限はなく、目的含有量の範囲に達しない場合には2回以上イオン交換を繰り返しても良い。イオン交換回数の上限は特に定めないが、2～5回で良い。

【0016】ZSM-5ゼオライトと水溶液の固液比は特に限定されないが、攪拌が充分に行なわれれば良く、スラリーの固形分濃度は1～30%が好ましい。

【0017】Ptのイオン交換で用いる塩類は水溶性であれば良いが、Ptが陽イオン(カチオン)として水溶液中に存在できるような塩類が好ましい。例えば、Pt(NH₃)₄(OH)₂、Pt(NH₃)₄(Cl)₂・H₂O等の錯塩が適している。

【0018】イオン交換方法としては、Feと同様な方法でよい。水溶液中のPt錯塩の濃度は、通常0.001～0.5mol/リットルでよい。0.001mol/リットル未満では大量の溶液を必要とするため、操作性が低下する。また、0.5mol/リットルより大きい場合では、イオン交換率が投入した試薬量に見合うほど向上しない。

【0019】Fe及びPtの含有順序については特に制限はないが、以下の理由からFe次いでPtの順で含有することが好ましい。まずPt、次いでFeの順では、Fe交換時に先に導入された高価なPtが溶出するので、非経済的である。一方、同時交換では、FeおよびPtのゼオライトに対する交換親和性が異なるため、仕込み組成と調製組成が一致せず、目的組成とするには頻繁なイオン交換操作を行う必要がある。

【0020】本発明で用いるZSM-5ゼオライトのFe及びPtの含有量は、特に限定しないが、ゼオライト中のAl₂O₃モル数に対して、Feは3価イオン、Ptは2価のイオンで表して、それぞれFeが0.2～0.45倍、Ptが0.2～0.65倍の範囲が好ましく、イオン交換含有法による理論的上限としてFe及びPt含有量の合計がゼオライト中のAl₂O₃モル数に対して1倍である。Ptの含有量が0.2倍より小では充分な触媒活性が得られず、また0.65倍より大であ

るとFeの充分な含有量が得られない恐れがある。一方、Feの含有量が0.2倍より小では、Feの共存による窒素への転化率向上効果が得られない。

【0021】イオン交換したZSM-5ゼオライトは、固液分離、洗浄、乾燥した後、触媒として使用される。

【0022】本発明の排ガス浄化触媒のSiO₂/Al₂O₃モル比は、使用したZSM-5ゼオライト基材のSiO₂/Al₂O₃モル比と実質的に変わらない。また、排ガス浄化触媒の結晶構造もイオン交換前後で本質的に異なるものではない。

【0023】本発明の排ガス浄化触媒は、粘土鉱物等のバインダーと混合し成形して使用することもできる。このゼオライトを成形する際に用いられるバインダーとしては、例えばカオリン、アタパルカイト、モンモリロナイト、ベントナイト、アロフェン、セピオライト等の粘土鉱物を例示することができる。あるいはバインダーを用いずに直接合成したバインダレスゼオライト成形体であっても良い。またさらに、コーゼライト製あるいは金属製のハニカム状基材にゼオライトをウォッシュコートして用いることもできる。

【0024】酸素過剰排ガス中の窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素の浄化は、本発明の排ガス浄化触媒と、窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素を含む酸素過剰排ガスを接触させる事により行うことができる。本発明が対象とする酸素過剰の排ガスとは、排ガス中に含まれる一酸化炭素、炭化水素及び水素を完全に酸化するのに必要な酸素量よりも過剰な酸素が含まれている排ガスをいい、このような排ガスとしては例えば、自動車等の内燃機関から排出される排ガス、特に空燃比が大きい状態(所謂リーン領域)での排ガス等が具体的に例示される。

【0025】触媒の使用条件は特に限定されないが、温度範囲としては、100℃～900℃、更には150℃～800℃が好ましい。またSVについては、1000hr⁻¹～500000hr⁻¹であれば良い。

【0026】なお上記排ガス触媒は、一酸化炭素、炭化水素及び水素を含む酸素過剰でない排ガスの場合に適用されても、何等その性能が変化することはない。

【0027】

【実施例】以下、本発明を実施例により更に詳細に説明するが、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0028】実施例1 <触媒1の調製>

SiO₂/Al₂O₃モル比が40のアンモニウム型ZSM-5; 15gを、2.16gのFe(NO₃)₃・9H₂Oを含む水溶液(溶液濃度: 0.011mol/リットル)500gに投入し、60℃で20時間攪拌した(スラリー濃度: 3%)。固液分離後、充分水洗し、続けて0.58gのPt(NH₃)₄(Cl)₂・H₂Oを含む水溶液135g(溶液濃度: 0.004mol

／リットル)に投入し、室温で5時間攪拌した(スラリー濃度:11%)。スラリーを固液分離後、充分水洗し、110℃で10時間乾燥し、触媒1とした。この触媒のFe及びPt含有量を化学分析で調べたところ、ゼオライト中の Al_2O_3 モル数に対して、Feは3価イオンで表わして0.38倍、Ptは2価イオンで表して0.29倍含まれていた。

【0029】比較例1 <比較触媒1の調製>

導入元素をPtのみとし、実施例1と同様な操作でイオン交換を行った。用いた水溶液は0.97gのPt($NH_3)_4(Cl)_2 \cdot H_2O$ を含み、135gであった。この触媒を比較触媒1とし、Pt含有量は同様に表して、0.48倍であった。

【0030】比較例2 <比較触媒2の調製>

導入元素をFeのみとし、実施例1の条件でイオン交換を行った。この触媒を比較触媒2とし、Fe含有量は同様に表して、0.44倍であった。

【0031】実施例2 <触媒の性能評価1>

実施例1で調製した触媒1を、プレス成形後破碎して12~20メッシュに整粒し、その2ccを常圧固定床反*20

表1

反応ガス組成

NO _x	1200ppm
O ₂	4.3%
CO	1200ppm
C ₃ H ₈	800ppm
H ₂	400ppm
H ₂ O	10%
CO ₂	12%
N ₂	バランス

比較例3 <比較触媒の性能評価>

比較例1及び2で調製した比較触媒1及び2を、実施例2と同じ方法を用いてNO_x浄化率を測定した結果を表2にまとめて示す。なお、200℃以上の温度では一酸化炭素及び炭化水素は転化しており、測定されなかった。

【0034】

表2

触媒の評価結果

(℃)	NO _x 浄化率/N ₂ への転化率		
	触媒1 (Pt-Fe)	比較触媒1 (Ptのみ)	比較触媒2 (Feのみ)
450	4.3/4.3	3.6/3.6	5.0/5.0
400	10.1/10.1	7.5/5.2	6.2/6.2
350	18.2/12.6	16.2/9.9	3.2/3.2
300	30.9/16.0	30.7/12.3	1.5/1.5
250	32.7/15.6	36.0/16.0	1.0/1.0
200	6.1/1.7	10.5/3.0	1.4/1.4

【0035】

※しFeを共存させた触媒は、Pt単独である比較触媒より、Pt含有量が同等以下であっても、NO_x浄化率が

* 応管に充填した。以下に示す組成のガス(以下、反応ガスという)を4000ml/分で流通し、550℃まで20℃/分の速度で昇温し、0.5時間保持し前処理とした。その後、各温度でのNO_x濃度及びN₂O濃度を測定した。測定方法としては、NO_x濃度は化学発光法、N₂O濃度はIR法により測定した。その結果を表2に示す。なお、200℃以上の温度では一酸化炭素及び炭化水素は転化しており、測定されなかった。触媒性能は、NO_x浄化率及びN₂への転化率で評価した。NO_x浄化率は、次式で示される。

$$NO_x \text{ 浄化率 } (\%) = (\text{入} NO_x - \text{出} NO_x) / \text{入} NO_x \times 100$$

入NO_x:固定床反応管入口NO_x濃度(ppm)

出NO_x:固定床反応管出口NO_x濃度(ppm)

また、N₂への転化率は次式で示される。

$$【0032】 N_2 \text{ への転化率 } (\%) = (\text{入} NO_x - \text{出} NO_x - \text{出} N_2O \times 2) / \text{入} NO_x \times 100$$

出N₂O:生成N₂O濃度(ppm)

【0033】

7

高く、また N_2O の生成が少ない、すなわち N_2 への転化率が高いという効果がある。更に、これら触媒が通常用いられる400℃付近の温度でも浄化率については何等遜色はない。

8

【0036】従って、本発明の触媒を排ガスと接触させることにより、酸素過剰状態であっても、窒素酸化物、一酸化炭素及び炭化水素の浄化を行うことができるという効果が得られる。

NOTICES

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] This invention relates to the catalyst which purifies the combustion gas of hyperoxia especially about the catalyst for emission gas purification which purifies the nitrogen oxides in the exhaust gas discharged by internal combustion engines, such as an automobile engine.

[0002]

[Description of the Prior Art] The nitrogen oxides, carbon monoxide, and hydrocarbon which are the harmful matter in the exhaust gas discharged by the internal combustion engine are purified by the three way component catalyst which made Pt, Rh, Pd, etc. support on support. However, about diesel-power-plant exhaust gas, since many oxygen is contained in exhaust gas, there is no effective catalyst and emission gas purification by the catalyst is not performed [nitrogen oxides].

[0003] Moreover, in a gasoline engine in recent years, it is necessary to carry out lean combustion for the purpose of low-fuel-consumption-izing or reduction of discharge carbon dioxide gas. However, since the exhaust gas of this lean combustion gasoline engine is a hyperoxia ambient atmosphere, the above conventional three way component catalysts cannot be used, and the method of purifying an injurious ingredient is not put in practical use.

[0004] Although how to add reducing agents, such as ammonia, the method of making alkali absorb nitrogen oxides and removing them, etc. are learned as a method of purifying especially nitrogen oxides in the exhaust gas of such hyperoxia, not a method effective in using these methods for the automobile which is mobile emission sources but application is limited.

[0005] It is known that the zeolite catalyst which carried out the ion exchange of the noble metals can be used also under such a hyperoxia ambient atmosphere. For example, the catalyst from which the zeolite catalyst which carried out the ion exchange of one or more sorts of noble metals chosen from Pt, Pd, Ir, Rh, and Ru to JP,1-135541,A fully removes all injurious ingredients over the range where reduction removal of NOx under a hyperoxia ambient atmosphere and a hyperoxia field are large is proposed. Moreover, the zeolite catalyst which supported Pt, Pd, and Rh more than the specified quantity is proposed by JP,3-232533,A.

[0006]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, in reduction removal of the nitrogen oxides under the hyperoxia ambient atmosphere using the catalyst concerning these conventional proposals, when Pt was used as an active metal, generating nitrous oxide (N₂O) became whether to be **. That is, nitrogen oxides were returned, and it did not become harmless nitrogen (N₂), but it became clear that some nitrogen oxides were discharged as N₂O. When putting in another way, at the reduction reaction of the nitrogen oxides under the hyperoxia ambient atmosphere using Pt as an active metal, it became clear that the invert ratio to nitrogen is low.

[0007] Therefore, the purpose of this invention is made in order to solve the trouble of the above conventional technology, and it is in the place which offers the catalyst which purifies nitrogen oxides, a carbon monoxide, and a hydrocarbon to coincidence, and whose selectivity to nitrogen improved from the exhaust gas of the hyperoxia containing the nitrogen oxides, carbon monoxide, and hydrocarbon which are discharged by internal combustion engines, such as an automobile.

[0008]

[Means for Solving the Problem] As a result of examining the above-mentioned trouble wholeheartedly, by making Fe ion live together for a catalyst which uses Pt ion as a principal component, this invention person etc. discovers that generation of N₂O which poses a problem by nitrogen-oxides removal in hyperoxia exhaust gas using Pt system catalyst is controlled, and came to complete this invention.

[0009] That is, this invention offers an emission-gas-purification catalyst which purifies nitrogen oxides, a carbon monoxide, and a hydrocarbon from exhaust gas of hyperoxia containing nitrogen oxides, a carbon monoxide, and a hydrocarbon with which SiO₂/aluminum₂O₃ mole ratio which made Fe and Pt contain according to the ion exchange consists of at least 15 or more ZSM-5 zeolites.

[0010] Hereafter, this invention is explained to details.

[0011] Generally, although the ZSM-5 above-mentioned zeolite has a presentation of xM₂/nO-aluminum₂O₃, ySiO₂, and zH₂O (however, a valence of cation M and x are [two or more numbers and z of the number of the ranges of 0.8-2 and y] zero or more numbers for n) ZSM-5 zeolite used in this invention makes it indispensable for SiO₂/aluminum₂O₃ mole ratios to be 15 or more things among these. Although especially the maximum is not limited, as for SiO₂/aluminum₂O₃ mole ratio, sufficient thermal resistance of a catalyst and endurance are it hard to be acquired that SiO₂/aluminum₂O₃ mole ratio is less than 15. That whose SiO₂ / aluminum₂O₃ mole ratio are generally 15 to about 1000 is used.

[0012] Although ZSM-5 zeolites which constitute a catalyst of this invention are synthetic compounds, especially the manufacture method is not limited. Moreover, this ZSM-5 zeolite can also be used as a catalyst of this invention, after processing by remaining as it is or ammonium salt, a mineral acid, etc. and carrying out the ion exchange to NH₄ mold or H mold.

[0013] As for ZSM-5 zeolite used by this invention, it is indispensable to contain Fe and Pt according to the ion exchange.

[0014] Salts used by the ion exchange of Fe are a desirable trivalent nitrate and a desirable trivalent chloride with large solubility that what is necessary is just water solubility. Although exchange using a divalent salt is also possible, since it will oxidize to trivalent easily by contact into oxygen in that exchange actuation of an inert atmosphere is necessity, or air, a trivalent salt is desirable.

[0015] It is good by general ion-exchange method of supplying and agitating salts of Fe to a slurry of ZSM-5 zeolite as the ion-exchange method, or throwing in and agitating ZSM-5 zeolite in an aqueous solution of Fe salt. If it spreads and groans, 20-100-degree C 30-90 degrees C of solution temperature are preferably good. Concentration of Fe salt in an aqueous solution has 0.005-0.5 mols [/] preferably good l. in 0.01-0.2 mols /l. Since a lot of [mols /l. / less than 0.005] solutions are needed, operability falls. Moreover, in a case where it is larger than l. 0.5 mols /, there is a possibility that generating of proton (H⁺) exchange and zeolite structural failure by dealumination may occur by the fall of about [improve] and pH, so that a rate of the ion exchange sees and suits the amount of reagents. Moreover, there is especially no limit in a turnover rate, and when not arriving at the range of the purpose content, the ion exchange may be repeated twice or more. Although especially a maximum of a count of the ion exchange is not defined, it is good at 2 - 5 times.

[0016] Although especially a solid-liquid ratio of ZSM-5 zeolite and an aqueous solution is not limited, 1 - 30% of solid content concentration of a slurry is [that stirring should just fully be performed] desirable.

[0017] Although salts used by the ion exchange of Pt should just be water solubility, salts to which Pt can exist in an aqueous solution as a cation (cation) are desirable. For example, complex salt, such as Pt (NH₃)₄(OH)₂, Pt(NH₃)₄(Cl)₂, and H₂O, is suitable.

[0018] As the ion-exchange method, it is good by the same method as Fe. Concentration of Pt complex salt in an aqueous solution is usually good in 0.001-0.5 mols/l. Since a lot of [mols /l. / less than 0.001] solutions are needed, operability falls. Moreover, in a case where it is larger than l. 0.5 mols /, it does not improve, so that the amount of reagents which a rate of the ion exchange supplied is balanced.

[0019] Although there is especially no limit about content sequence of Fe and Pt, it is desirable to rank second Fe and to contain in order of Pt from the following reasons. First, subsequently to the time of Fe exchange, in order of Fe, since Pt and expensive Pt introduced previously are eluted, it is noneconomic. On the other hand, in simultaneous exchange, since exchange compatibility over a zeolite of Fe and Pt differs, a preparation presentation and a preparation presentation are not in agreement, and it is necessary to perform frequent ion exchange operation for considering as the purpose presentation.

[0020] A content of Fe and Pt of ZSM-5 zeolite used by this invention Although not limited especially, Fe expresses trivalent ion and Pt with divalent ion to a 2O₃ mol number of aluminum in a zeolite. 0.2 to 0.45 times and Pt have [a 0.2 to 0.65 times as many range as this] desirable Fe respectively, and the sum total of Fe and Pt content is 1 time to a 2O₃ mol number of aluminum in a zeolite as a theoretical maximum by the ion-exchange containing method. There is a possibility that sufficient content of Fe may not be obtained as catalytic activity more sufficient than 0.2 times in smallness is not acquired and a content of Pt is size from 0.65 times. On the other hand, by smallness, the improvement effect in an invert ratio to nitrogen according [a content of Fe] to coexistence of Fe is not acquired from 0.2 times.

[0021] ZSM-5 zeolite which carried out the ion exchange is used as a catalyst, after washing and drying, solid liquid separation and.

[0022] SiO₂/aluminum2O₃ mole ratio of an emission-gas-purification catalyst of this invention does not change substantially with SiO₂/aluminum2O₃ mole ratio of a used ZSM-5 zeolite base material.

Moreover, the crystal structures of an emission-gas-purification catalyst do not differ in essence before and behind the ion exchange, either.

[0023] An emission-gas-purification catalyst of this invention can also be used being able to mix with binders, such as a clay mineral, and fabricating it. As a binder used in case this zeolite is fabricated, clay minerals, such as a kaolin, an ata PAL kite, a montmorillonite, a bentonite, an allophane, and sepiolite, can be illustrated, for example. Or you may be the binder loess zeolite Plastic solid compounded directly, without using a binder. Furthermore, WOSSHUKO-TO of the zeolite can be carried out and it can also be used for honeycomb-like base materials, such as a product made from cordierite, or metal.

[0024] Purification of nitrogen oxides in hyperoxia exhaust gas, a carbon monoxide, and a hydrocarbon can be performed by contacting hyperoxia exhaust gas containing an emission-gas-purification catalyst, nitrogen oxides and a carbon monoxide, and a hydrocarbon of this invention. Exhaust gas with which oxygen more superfluous than the amount [need / exhaust gas of the target hyperoxia / this invention / to oxidize completely a carbon monoxide, a hydrocarbon, and hydrogen which are contained in exhaust gas] of oxygen is contained is said, and exhaust gas discharged by internal combustion engines, such as an automobile, as such exhaust gas, especially exhaust gas in a condition (the so-called Lean field) that an air-fuel ratio is large, etc. are illustrated concretely.

[0025] Although especially a service condition of a catalyst is not limited, as a temperature requirement, 100 degrees C - 900 degrees C and 150 more degrees C - 800 degrees C are desirable. Moreover, about SV, what is necessary is just 1000hr-1-500000hr-1.

[0026] In addition, even if the above-mentioned exhaust gas catalyst is applied including a carbon monoxide, a hydrocarbon, and hydrogen in the case of exhaust gas which is not hyperoxia, the engine performance does not change at all.

[0027]

[Example] Hereafter, although an example explains this invention to details further, this invention is not limited to these examples.

[0028] Example 1 <Preparation of catalyst 1> SiO₂ / aluminum2O₃ mole ratio supplied ammonium mold ZSM-5;15g of 40 to 500g (solution concentration : 0.011 mols/(l.)) of aqueous solutions containing 2.16g Fe(NO₃)₃.9H₂O, and agitated it at 60 degrees C for 20 hours (slurry concentration: 3%). After solid liquid separation, it rinsed enough, supplied to 135g (solution concentration : 0.004 mols/(l.)) of aqueous solutions which contain 0.58g Pt(NH₃)₄(Cl)₂ and H₂O continuously, and agitated at the room temperature for 5 hours (slurry concentration: 11%). After solid liquid separation, it rinsed enough, and dried at 110 degrees C for 10 hours, and the slurry was made into the catalyst 1. When Fe and Pt content of this catalyst were investigated by the chemical analysis, to the 2O₃ mol number of aluminum in a zeolite, trivalent ion expressed Fe, divalent ion expressed 0.38 times and Pt and they were contained 0.29 times.

[0029] Example 1 of a comparison The <preparation of comparison catalyst 1> installation element was set only to Pt, and the ion exchange was performed by the same actuation as an example 1. The used aqueous solution was 135g including 0.97g Pt(NH₃)₄(Cl)₂ and H₂O. This catalyst was made into the comparison catalyst 1, and Pt content was expressed similarly and it was it. [of this] [0.48 times]

[0030] Example 2 of a comparison The <preparation of comparison catalyst 2> installation element was set only to Fe, and the ion exchange was performed on condition that the example 1. This catalyst was made into the comparison catalyst 2, and Fe content was expressed similarly and it was it. [of this]

[0.44 times]

[0031] Example 2 The catalyst 1 prepared in the <performance evaluation 1 of catalyst> example 1 was crushed after press forming, and carried out the particle size regulation to 12-20 meshes, and the ordinary pressure fixed-bed coil was filled up with the two cc. It circulated by part for 4000ml/, and the temperature up was carried out the speed for 20-degree-C/to 550 degrees C, and the gas (henceforth reactant gas) of the presentation shown below was held for 0.5 hours, and was considered as pretreatment. Then, the NOx concentration in each temperature and N2O concentration were measured. As a measuring method, NOx concentration measured a chemiluminescence method and N2O concentration by the IR method. The result is shown in a table 2. In addition, at the temperature of 200 degrees C or more, the carbon monoxide and the hydrocarbon were converted and were not measured. The rate of NOx purification and the invert ratio of N2 estimated the catalyst engine performance. The rate of NOx purification is shown by the degree type. rate of NOx purification (%) = (close NOx-appearance NOx) -- /close NOxx100 close NOx:fixed-bed coil entrance NOx Concentration (ppm) appearance NOx:fixed-bed coil outlet NOx concentration (ppm) -- the invert ratio of N2 is shown by the degree type again.

[0032] Invert ratio (%) =(close NOx-appearance NOx-appearance N2O x2)/of N2 Close NOx x100 appearance N2O : Generation N2O concentration (ppm) [0033]

表 1

反応ガス組成

NOx	1 2 0 0 p p m	
O ₂	4. 3 %	
CO	1 2 0 0 p p m	
C ₃ H ₈	8 0 0 p p m	
H ₂	4 0 0 p p m	
H ₂ O	1 0 %	
CO ₂	1 2 %	
N ₂	バランス	

比較例 3 <比較触媒の性能評価>

比較例 1 及び 2 で調製した比較触媒 1 及び 2 を、実施例 2 と同じ方法を用いて NOx 浄化率を測定した結果を表 2 にまとめて示す。なお、200℃以上の温度では一酸化炭素及び炭化水素は転化しており、測定されなかった。――

[0034]

table [] 2 evaluation result of a catalyst Invert ratio of the rate of NOx purification / N2 Catalyst 1 Comparison catalyst 1 Comparison catalyst 2 (degree C) (Pt-Fe) (only Pt) (only Fe)
450 4.3/4.3 3.6/3.6 5.0/5.0 400 10.1/10.1 7.5/5.2 6.2/6.2 350 18.2/12.6 16.2/9.9 3.2/3.2 300 30.9/16.0 30.7/12.3 1.5/1.5 250 32.7/15.6 36.0/16.0 1.0/1.0 200 6.1/1.7 10.5/3.0 1.4/1.4 [0035]

[Effect of the Invention] From the comparison catalyst which is Pt independent, the catalyst which Pt of this invention was used [catalyst] as the main catalyst component, and made Fe live together from a table 2 is [that there is little generation of N2O] effective in the invert ratio of N2 being high highly [the rate of NOx purification], even if Pt content is below equivalent. Furthermore, about the rate of purification, it is equal in any way also at the temperature near [where these catalysts are usually used] 400 degree C.

[0036] Therefore, even if it is in a hyperoxia condition by contacting the catalyst of this invention to exhaust gas, the effect that purification of nitrogen oxides, a carbon monoxide, and a hydrocarbon can be performed is acquired.

[Translation done.]